

ELECTRODE

*area free of A.M.?
need translation*

Patent Number: JP55032347
Publication date: 1980-03-07
Inventor(s): TSUBURAYA
Applicant(s): HITACHI MAXELL LTD
Requested Patent: ☐ JP55032347
Application: JP19780105332 19780828
Priority Number(s):
IPC Classification: H01M4/06; H01M4/80
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To improve mechanical strength and discharge characteristic by compression molding a porous foamed metal and an active material into a single element and pressure-filling the active material in the porous structure of the foamed metal.

CONSTITUTION: A molded positive electrode 5, a separator 7 and a negative electrode terminal plate 9 filled with paste negative electrode 8 are put in a positive electrode case 6 in order. The positive electrode case 6 and the terminal plate 9 are tightly closed together with an annular gasket 10 separating the electrode case 6 and the terminal plate 9, thus producing a button type battery. The molded positive electrode 5 is formed in a single element by compression molding a foamed metal piece 1 having three-dimensional net structure 2 of a metal, such as nickel, nickel-chrome alloy or silver, and a positive electrode active material 4 applied to one side of the structure 2 thus pressure-filling the positive electrode active material 4 partially in the holes 3 and the porous structure of the foamed metal to form a positive electrode 3.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55-32347

⑤ Int. Cl.³
H 01 M 4/06
4/80

識別記号

庁内整理番号
6821-5H
7239-5H

⑬ 公開 昭和55年(1980)3月7日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ 電 極

茨木市丑寅一丁目1番88号日立
マクセル株式会社内

⑯ 特 願 昭53-105332

⑰ 出 願 人 日立マクセル株式会社

⑱ 出 願 昭53(1978)8月28日

茨木市丑寅1丁目1番88号

⑲ 発 明 者 円谷欣胤

⑳ 代 理 人 弁理士 難波国英 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

電 極

2. 特許請求の範囲

(1) 金属粉末からなる陰極活物質あるいは粉末状の陽極活物質に電解液の存在下で接触させても電気化学的な反応をおこさない金属により海绵状の骨格2を形成して高空隙率となし、かつ透孔3を形成した金属発泡体1を使用し、この発泡体1に前記の活物質4を設け、この活物質4を上記の発泡体1と一体に加圧圧縮して、活物質の一部もしくは全部を前記の透孔3と発泡体1の少なくとも一部の空隙部内に圧入してなる電極。

3. 発明の詳細な説明

この発明はアルカリ電池や有機電解質電池などにおいて電池形状をボタン型やコイン型のような薄型にする場合に主として適用される電極に関する。

従来、電極とくに陽極の製造法として、酸化銀電池におけるような酸化銀粉末を加圧圧縮して一

定厚みの成形陽極とする方法が知られているが、この方法において成形陽極の肉厚を薄くすると十分な機械的強度を保ち得ず、また金型内で成形した後取り出したときの残留応力に基づくスプリングバック現象によつて寸法精度を保持しにくい問題がある。

このため通常は断面L字状の金属製の環状台座を使用して、この台座を加圧圧縮時に成形陽極の周辺に一体に固着させるという手段が採られているが、このような台座を使用すると成形陽極の厚みが台座高さに依存し十分な薄肉化を期待しにくい難点があり、またスプリングバック現象によつて径方向外方へ伸びようとする力が台座に受け止められるために、陽極の中央部付近が膨出状となつてこの部分から割れないし亀裂を引きおこす結果となる。

また他の製造法として、酸化銀蓄電池にみられるような粒子径が1~4μmのようなニッケル粒子をある程度加圧圧縮した後溶融温度より低い温度で加圧焼結して粒子相互を密着させ、これに硝酸

以下、この発明を図面に基づいて説明する。

第1図はこの発明の電極の製造工程を示す図であつて、この方法に使用する金属発泡体1は、たとえばある特定の金属を加熱溶融し、これに発泡剤を加えて発泡、冷却することによつて、最終的に海綿のような三次元の網目状の骨格2を形成し、これによつて通常90%以上、最高で98%程度の高空隙率となしたものである。

このような金属発泡体1は、他の金属多孔体としての粉末焼結体(空隙率25~50%)などに比べて、孔隙が比較的大きいものであるが、その孔隙の大小によつて2種のタイプに大別され、1つは後述する陽極活物質を散布するだけでその空隙部内に容易に充填し得るような、700~4000 μ 程度、好ましくは950~1,500 μ 程度の孔隙を有するもの(以下、これを孔隙タイプAとする)であり、またもう1つは後述する活物質を加圧圧縮したときにその一部を空隙部内に圧入できるような、350~950 μ 、好ましくは360~700 μ 程度の孔隙を有するもの(以下、これを孔隙タ

銀などの溶液を含浸させた状態でアルカリを加えて最終的に粒子間隙に酸化銀を生成付着させる方法もあるが、この方法で得られる陽極の機械的強度は前述した活物質の加圧圧縮によるものよりもさらに一層弱くなつて、例えば厚み調整のためローラを通したときに割れが生じやすくなるなどの弊害があり、これを回避するために通常は金属網を補強材として使用しているのが実状である。したがつてこのような製造法から肉厚の薄い成形陽極を得ることは極めて難しい。

この発明は、上記の事情に照らして従来の電極では不可能であつた約0.1mm程度までの非常に薄い肉厚としても良好な機械的強度と寸法精度とを保持させ得る新しいタイプの電極を提供しようとするものであり、この発明者らの鋭意検討の結果、特定の金属発泡体を使用したときに機械的強度と寸法精度とに優れ、またこれに加えて電解液の浸透性ないし保持性が良好で電子伝導性にも優れる電極を得ることができることを知り、なされたものである。

タイプBとする)である。このような金属発泡体の市販品の具体例としては、孔隙タイプAのものでたとえば厚みが3~15mm程度にされた住友電工社製セルメット#1、#2、#3などを、また孔隙タイプBのもので厚みが1.5~5mm程度にされた同社製セルメット#4、#5、#6、#7などを、それぞれ挙げることができる。

なお前記の特定の金属とは、この発明において使用する粉末状の陽極活物質、たとえば酸化第一銀粉末、酸化第二銀粉末、酸化水銀粉末、二酸化マンガン粉末、硫化鉄粉末、弗化カーボン粉末、酸化ニッケルなどと、アルカリ電解質ないし有機電解質からなる電解液の存在下で接触させても電気化学的な反応をおこさない金属を意味し、通常ニッケル、ニッケル-クロム合金、ニッケル-クロム-鉄合金、銀、ステンレス鋼などから選ばれる。

この発明においては上記の金属発泡体1に予め透孔3を形成する。この透孔3は1個であつても多数個であつても差し支えない。

次にこの金属発泡体1に前述した陽極活物質4と要すればカーボンブラックのような電子伝導助剤とを設け、これを金型にセットして上方から加圧(7)する。第1図(B)は孔隙タイプAの発泡体を、第1図(C)は孔隙タイプBの発泡体を、それぞれ使用して、加圧する状態を示している。このように加圧すると発泡体1と陽極活物質4とが一体に圧縮成形されて、初期の発泡体厚みと加圧力とに応じて約0.1mm程度までの薄肉にされた成形陽極5が得られる。この成形陽極5は金属発泡体1が孔隙タイプAのものであれば活物質の全量が透孔3と発泡体1のすべての空隙部に圧入された構造で、発泡体1の体積割合が通常4~40%、好ましくは7~30%程度となり(第1図(D)参照)、また孔隙タイプBのものであれば活物質の一部が透孔3と発泡体1の片面側の空隙部内に偏在的に圧入された構造となる(第1図(E)参照)。

これらの成形陽極5はいずれの構造であつても圧縮された金属発泡体1を有するものであるため、従来の粉末焼結体を使用したものに比べて、また

陽極活物質4を単独で加圧圧縮する従来法において金属製の環状台座を使用したものに比べても機械的強度に優れるものであり、また加圧圧縮後金型から取り出しても従来のようなスプリングバック現象に起因した寸法誤差が生じにくく寸法精度に非常に優れている。

第2図は、とくに第1図(4)に示されるような成形陽極を電池内部に収納してなるこの発明に係る薄型アルカリ電池の一例を示したもので、陽極缶6の缶底に上述した成形陽極5を載置しこの上にたとえばビニロン-レーヨン吸液層とセロファン層と親水処理ポリプロピレン層とからなるセパレータ7を設け、亜鉛アマルガムのような陰極活物質とポリアクリル酸ソーダ、カルボキシメチルセルローズのような糊剤とを含みこれにアルカリ電解液を加えてなるペースト状の陰極8を内填させた陰極端子板9を前記の陽極缶6に環状ガスケット10を介して嵌合し、陽極缶6の開口部を内方へ締付けて電池内部を密閉状態にしている。

この電池によれば成形陽極5の厚みを既述のと

おり非常に薄くできるために電池総厚を約1mm程度までにもすることが可能であつて、従来もつとも肉薄の電池として知られる総厚が2mm程度の酸化銀電池に比べてさらに一層薄肉化でき、この特徴を活かした各種機器の用途に有効に利用することができる。

またこの電池は成形陽極5がその内部に圧縮された金属発泡体1を有し、しかもこの発泡体1は3次元に連なる骨格2によつて構成されているために、陽極5中に予めカーボンブラックのような電子伝導助剤を加えなくても、陽極缶6の缶底および側壁から陽極5内部への良好な電子伝導が得られ、また電解液の含浸、保持性も良くなり、結果として放電特性、とくに重負荷放電特性や低温放電特性が従来の電池に比べて改善されたものとなる。

しかも成形陽極5を使用する金属発泡体1に透孔3を形成してこの透孔3に活物質4を圧入させた構成としているために、このような透孔3を設けずに発泡体1の空隙部内のみ圧入させたも

のに比べて単位体積当りの活物質質量が多くなつて発泡体1の使用に伴う放電容量の低下を可及的に抑制できる。

第2図では成形陽極5として第1図(4)に示される構造のものを使用しているが、第1図(4)に示される構造のものを使用した場合でも前述と同様の効果が得られ、とくにこの場合活物質4の圧入を透孔3と空隙部内に全量圧入するのではなくその一部だけに止めているから、第1図(4)に示される構造のものに比べて陽極の単位体積当りの活物質質量がさらに一層多くなつて放電容量の低下を大巾に抑制できる働きがある。

また第1図(4)に示される構造の成形陽極5では、活物質の一部を発泡体1の空隙部内に一様に圧入するのではなく、片面側の空隙部内に偏在的に圧入させて他面側の空隙部はそのまま残しているためにこの空隙部に電解液をより多量に含浸、保持させることができ、これは前述した低温放電特性ないし重負荷放電特性により良好な結果をもたらす。また他面側に空隙部が存在するとこの空隙部

をセパレータ側に位置させることによつて活物質とセパレータとの直接の接触が防がれてセパレータの劣化を抑制する効果も発現できる。

なお以上の記述は成形陽極を得る場合の態様であるが、この発明の他の態様によれば酸化銀電池などに広く利用されている亜鉛アマルガムなどの金属粉末からなる陰極活物質を前記と同様の金属発泡体に設けこれを加圧圧縮した陰極とする構成も可能である。

この成形陰極によれば従来のペースト状の陰極に比べてはるかに薄肉化できるし、寸法精度の良い成形体であるため電池の組立て作業も容易となり、また使用する金属発泡体に起因して糊剤を使用しなくても電解液を比較的良好に含浸、保持できる利点を得られる。

もちろんこのような態様においては、使用する金属発泡体の材質として金属粉末からなる陰極活物質に電解液の存在下で接触させても電気化学的な反応をおこさない金属、通常銅、銀などを選定する。またとくに亜鉛粉末を陰極活物質とする場

合、この粉末を予めアマルガム化するのではなく、使用する金属発泡体を溶融水銀中に浸漬して骨格表面をアマルガム化しておくなどの手段を採用することもできる。

以上詳述したとおり、この発明は、金属粉末からなる陰極活物質あるいは粉末状の陽極活物質を使用する場合に、これら活物質に電解液の存在下で接触させても電気化学的な反応をおこさない金属により海綿状の骨格を形成して高孔隙率となし、かつこれに所定の透孔を形成した金属発泡体を使用し、この発泡体に前記の活物質を設け、この活物質を上記の発泡体と一体に加圧圧縮して、活物質の一部もしくは全部を前記の透孔と少なくとも一部の空隙部に圧入してなる電極に係るものであり、これによれば成形厚みを薄くしても機械的強度と寸法精度とに優れ、しかも電解液の良好な含浸保持性と活物質量の低下が可及的に抑制された電極を得ることができ、またとくに陽極とする態様では良好な電子伝導性ないしは放電特性が、さらに陰極とする態様では従来のペースト状陰極

とは異なつたいわゆる成形体としての種々の利点が得られる。

4. 図面の簡単な説明

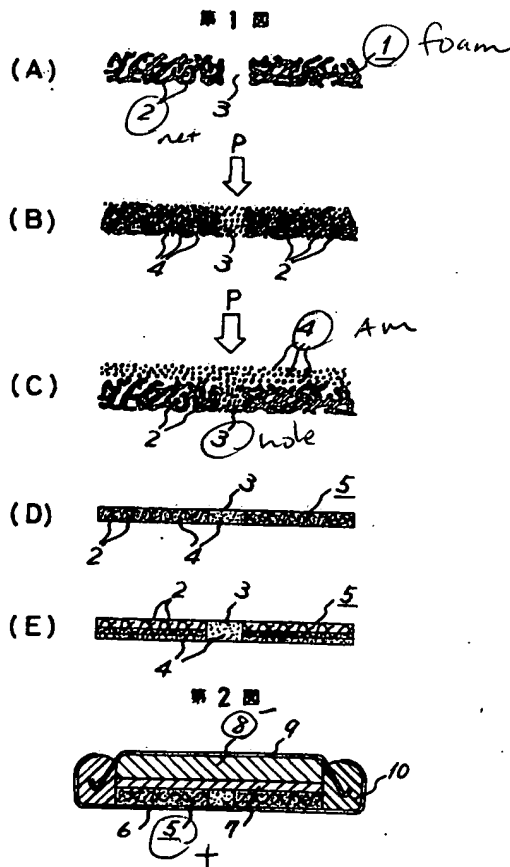
第1図(A)、(B)、(C)、(D)、(E)はこの発明の電極の製造工程を示す断面図、第2図はこの発明の電極を収納してなるアルカリ電池の一例を示す断面図である。

1…金属発泡体、2…骨格、3…透孔、4…活物質。

特許出願人 日立マクセル株式会社

代理人 弁理士 難波 国 英

代理人 弁理士 赤 宜 元 邦 夫



手続補正書

昭和53年12月15日

特許庁長官殿

1. 事件の表示

特願 昭 53-105882号

2. 発明の名称

電 極

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号

名 称 (581) 日立マクセル株式会社

4. 代 理 人

郵便番号 550

住 所 大阪市西区西本町1丁目5番3号 (扶桑ビル)

氏 名 弁理士 (7415) 難波 国 英 (外 1 名)

電話大阪 (06) 538-1288番

5. 補正命令の日付

昭和53年12月15日

自発的 10 字削除

6. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」

7.補正の内容

A. 明細書:

(1)第4頁第5行目:

「、最終的」とあるを次のとおり補正いたします。

記

「、あるいはある特定の金属の塩を含むメッキ液中に多孔性のプラスチックメッキ基体(たとえばポリウレタン)を漬しこれに電解メッキを施した後焼成してプラスチックを燃焼除去しさらに水素還元した後冷却することによつて、いずれも最終的」

特許出願人	日立マクセル株式会社
代理人 弁理士	離波 国英
代理人 弁理士	称宜 元邦 夫